

## 水热法合成尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及其电化学性能

王雁生, 王先友, 安红芳, 王国宝, 裴 斧, 郑丽萍, 刘修明, 陈权启, 刘 黎, 江兰兰

(湘潭大学 化学学院 环境友好化学与应用教育部重点实验室, 湘潭 411105)

**摘 要:** 以钛酸丁酯和乙酸锂为原料、三乙醇胺为结构导向剂, 通过水热法合成前驱物, 然后采用固相烧结制备  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 探讨不同的钛锂比和煅烧温度对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  结构和电化学性能的影响, 并通过 XRD、SEM、恒电流充放电和循环伏安测试对其进行表征。结果表明: 当钛和锂的摩尔比为 1:0.82、煅烧温度为 800 °C 时, 制备得到平均粒径为 200 nm 的纯相尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 并具有良好的电化学性能; 在 0.1C 倍率下, 其首次放电比容量高达 181.7 mA·h/g, 经过 50 次循环后放电比容量仍有 151.5 mA·h/g, 从第 5 次到第 50 次循环, 平均每个循环放电比容量衰减量仅为 6  $\mu\text{A}\cdot\text{h/g}$ ; 当电流倍率增大到 2.0C 时, 其首次放电比容量仍然保持 135 mA·h/g, 从第 5 次到第 50 次循环, 平均每个循环放电比容量衰减量为 0.48 mA·h/g。

**关键词:** 锂离子电池; 负极材料; 水热法; 尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; 三乙醇胺

中图分类号: O646

文献标志码: A

## Preparation and electrochemical properties of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by hydrothermal method

WANG Yan-sheng, WANG Xian-you, AN Hong-fang, WANG Guo-bao,

PEI Fu, ZHENG Li-ping, LIU Xiu-ming, CHEN Quan-qi, LIU Li, JIANG Lan-lan

(Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications,

Ministry of Education, School of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:**  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  was prepared by a hydrothermal method followed by solid state calcination using lithium acetate and tetrabutyl titanate as raw materials, triethanolamine as a structure-directing agent. The effects of different mole ratios of titanium to lithium and calcination temperature on the structure and electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  were investigated by XRD, SEM, constant current charge-discharge and cyclic voltammetry. The results show that, when the mole ratio of titanium to lithium is 1:0.82 and the calcination temperature is 800 °C, the obtained pure phase spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  with average particle size of 200 nm has better electrochemical performance. The initial discharge specific capacity of the sample is as high as 181.7 mA·h/g at the current density of 0.1C, and the capacity remains 151.5 mA·h/g after 50 cycles with the capacity fading rate of only 6  $\mu\text{A}\cdot\text{h/g}$  per cycle during 5–50th cycles. The sample still remains initial discharge capacity of 135 mA·h/g at 2.0C and the capacity fading rate is 0.48 mA·h/g per cycle during the 5–50th cycles.

**Key words:** Li-ion batteries; anode material; hydrothermal method; spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; triethanolamine

近年来, 由于煤和石油等不可再生资源的大量消耗以及环境污染, 电动汽车以及混合动力汽车的开发和市场化已经受到人们越来越广泛的关注。而电源是

制约电动汽车以及混合动力汽车应用的一个关键因素。在众多电池品种中, 锂离子电池以其优异的性能, 得到人们广泛的关注<sup>[1-2]</sup>。目前, 商品化的锂离子电池

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(20871101); 国家科技部科技计划资助项目(2009GJD20021); 湖南省科技厅重点资助项目(2009WK2007); 湖南省自然科学基金市州联合基金重点资助项目(09JJ8001)

**收稿日期:** 2009-11-19; **修订日期:** 2010-03-19

**通信作者:** 王先友, 教授, 博士; 电话: 0731-58292060; E-mail: wxianyou@yahoo.com

负极材料大多是嵌锂碳材料,由于嵌锂后碳电极的电位与金属锂的电位很接近,容易造成电解液的分解。当电池过充时,可能导致碳电极表面析出金属锂而引起电池内部短路,因而给电池特别是动力电池造成很大的安全隐患。

而尖晶石型钛酸锂( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )具有较高嵌锂电位(1.55V, vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ),在此电压下,大多数液体电解质不分解;而且它还是一种零应变材料,锂离子在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的嵌入-脱嵌过程中晶体结构能够保持高度的稳定性,锂离子嵌入前后都为尖晶石结构,且晶格常数变化很小,体积变化的很小( $<1\%$ )<sup>[3]</sup>。因此,以其作为锂离子电池负极活性材料不易形成厚的SEI膜和析出金属锂而显示出非常高的安全性和良好的循环性能。同时, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 还具有较好的抗过充性、热稳定性等优点,在电动汽车、混合动力汽车和储能电池等领域具有广泛的应用前景,因而倍受人们的青睐<sup>[4-8]</sup>。但由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 本身的导电性很差,在大倍率充放电时其比容量不能很好地发挥出来,极大地限制了该材料的应用,因此需要改善其导电性,从而提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的大倍率性能。改进合成方法是提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 性能的一个有效途径,目前合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 大多采用高温固相法,如将 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 或 $\text{LiOH}$ 按一定的比例混合后,然后于空气中在 $800\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结。但是固相法得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 导电性差,放电容量较低,倍率性能差<sup>[9-11]</sup>。溶胶-凝胶法制备的产物化学均匀性好、纯度高、粒度细,表现出良好的电化学性能,但合成的周期较长<sup>[12-16]</sup>。HAO等<sup>[12]</sup>将钛酸丁酯和三乙醇胺溶于乙醇中,再加入一定比例的乙酸锂,获得粒径分布均匀、平均粒径为 $80\text{ nm}$ 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品,并具有较高的放电容量以及良好的循环性能。近年来,有研究者通过水热法来制备纳米级的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,如LI等<sup>[17]</sup>采用水热离子交换法合成了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,得到了形貌均一、比表面积大、纳米尺寸的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,具有很好的循环稳定性以及倍率性能。目前,研究水热法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的报道较少。

为了合成具有较高容量和良好倍率性能的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,本文作者以钛酸丁酯为钛源,乙酸锂为锂源,非离子表面活性剂三乙醇胺为结构导向剂,通过水热法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前驱体,探讨了不同的钛锂摩尔比和煅烧温度对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 结构和电化学性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备

将等摩尔的钛酯丁酯(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司)和三乙醇胺(AR,长沙安泰精细化工实业有限公司)在室温下混合均匀,搅拌 $20\text{ min}$ 形成溶液A。称取一定量的乙酸锂(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司)溶于二次蒸馏水中形成溶液B。在快速搅拌下将溶液B逐滴加入到溶液A中,滴加完毕之后再连续搅拌 $1\text{ h}$ ,形成乳状液体后转移至密封的反应釜中在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 $24\text{ h}$ 。自然冷却后在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥,然后在不同温度下煅烧 $18\text{ h}$ 得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品。最后再将所得产品在ND2-2L行星式球磨机中球磨 $4\text{ h}$ 备用。

### 1.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的结构测试

采用日本理学D/Max-3C型X射线衍射仪对合成的产品进行晶体结构分析,射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ ,管电流为 $20\text{ mA}$ ,管电压为 $36\text{ kV}$ ,扫描速度为 $8\text{ }^\circ/\text{min}$ ,扫描范围 $2\theta$ 为 $10^\circ\sim 80^\circ$ ;用Hitachi X-650型扫描电子显微镜观察产品的颗粒大小和表面形貌。

### 1.3 电池的组装及其性能测试

将活性物质、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 $85:10:5$ 的比例混合均匀,然后滴加适量的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),超声分散 $20\text{ min}$ 后再搅拌 $20\text{ min}$ 得到糊状物质,将其均匀涂成极片,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 $24\text{ h}$ 。以金属锂片为负极,电解液用 $1\text{ mol/L LiPF}_6$ 的EC/DEC( $V(\text{EC}):V(\text{DEC})$ 为 $1:1$ ,韩国三星公司)的混合液,聚丙烯多孔膜(Celgard2400)为隔膜。将上述材料在充满氩气的手套箱(MIKROUNA 1220/750)中组装成2025型扣式电池。采用深圳新威公司电池充放电测试系统进行充放电测试,电压测试范围为 $1.0\sim 3.0\text{ V}$ ,充放电测试的温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ ;上海辰华公司的CHI660A电化学工作站进行循环伏安测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的结构和形貌分析

图1所示为不同钛锂摩尔比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的XRD谱。样品煅烧条件为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 $18\text{ h}$ 。从图1中可以看出,当钛和锂的摩尔比为 $1:0.80$ 和 $1:0.81$ 时,样品的XRD谱中除了有尖晶石型的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 特征峰之外,在 $2\theta$ 为 $27.4^\circ$ 、 $36.1^\circ$ 和 $54.3^\circ$ 处出现了金红石型 $\text{TiO}_2$ 的衍射峰。说明当锂的含量较低时,合成的样品由金红石型的 $\text{TiO}_2$ 和尖晶石型的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 组成。其原因可能是高温煅烧时,造成部分锂损失,造成 $\text{TiO}_2$ 过量。当继续增加锂的含量即钛和锂的摩尔比为

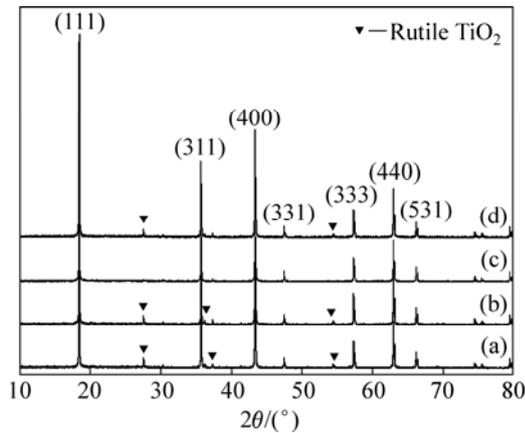


图1 不同钛锂摩尔比时合成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  样品的 XRD 谱

**Fig.1** XRD patterns of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  prepared by different mole ratios of titanium to lithium: (a)  $n(\text{Ti}):n(\text{Li})=1:0.80$ ; (b)  $n(\text{Ti}):n(\text{Li})=1:0.81$ ; (c)  $n(\text{Ti}):n(\text{Li})=1:0.82$ ; (d)  $n(\text{Ti}):n(\text{Li})=1:0.83$

1:0.82 时, 在 XRD 谱中没有出现金红石型的  $\text{TiO}_2$  衍射峰以及其它杂峰, 对照尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的标准卡片(PDF#49-0207)可知, 在  $2\theta$  为  $18.401^\circ$ 、 $35.632^\circ$ 、 $37.259^\circ$ 、 $43.294^\circ$ 、 $47.408^\circ$ 、 $57.252^\circ$ 、 $62.874^\circ$ 、 $66.107^\circ$ 、 $74.391^\circ$ 、 $75.393^\circ$ 和  $79.382^\circ$ 都出现了尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的特征峰, 峰形相当尖锐, 强度较强。说明当钛和锂的摩尔比为 1:0.82 时, 得到的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  样品结晶度很高, 为纯相的尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 不含其它杂质。另外, 通过计算可以得出所制备的样品的晶格参数  $a=8.344\text{\AA}$ , 与已报道的文献值相近<sup>[18]</sup>, 表明合成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  为面心立方结构, 属于  $\text{Fd}3\text{m}$  空间群。当锂的含量继续增加即钛和锂的摩尔比为 1:0.83 时, 样品的 XRD 谱中除了  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的特征峰之外又出现了金红石型  $\text{TiO}_2$  的衍射峰。

通常煅烧温度直接影响  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  样品的结构和组成, 图 2 所示为不同煅烧温度制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  样品的 XRD 谱。所有样品钛锂摩尔比为 1:0.82。从图 2 中可以看出, 当煅烧温度为  $600^\circ\text{C}$  时, 合成的样品中除了尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的主相外, 含有少量未转化的锐钛型  $\text{TiO}_2$  相和金红石型  $\text{TiO}_2$  相; 将煅烧温度提高到  $700^\circ\text{C}$  时, 锐钛型的  $\text{TiO}_2$  相消失, 这是因为在此温度下, 纳米级锐钛型的  $\text{TiO}_2$  转变为金红石型  $\text{TiO}_2$ ; 将煅烧温度提高到  $800^\circ\text{C}$  时, 样品的所有衍射峰都能与尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的标准卡片(PDF#49-0207)很好地吻合, 样品的 XRD 谱中没有出现  $\text{TiO}_2$  的衍射峰以及其它杂峰, 这表明此温度下合成的样品为纯相的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; 当继续将煅烧温度提高到  $900^\circ\text{C}$  时, 除了有尖晶石型

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的主相之外, 又出现了金红石型  $\text{TiO}_2$  的特征峰, 这表明高温下  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  不稳定而有部分分解。

从上述 XRD 谱可以得出, 要制备纯相的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 最佳工艺为钛锂摩尔比 1:0.82, 煅烧温度  $800^\circ\text{C}$ 。图 3 所示为最佳工艺下制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的 SEM 像。从图 3 中可以看出,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  颗粒大部分为立方晶形, 形貌规则, 平均粒径约为  $200\text{ nm}$ , 有一定的团聚现象, 表面比较光滑, 表明产品结晶性较好。

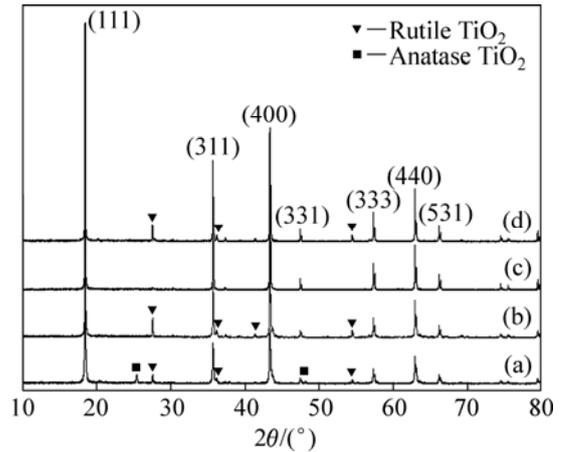


图2 不同煅烧温度合成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的 XRD 谱

**Fig.2** XRD patterns of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  prepared at different temperatures: (a)  $600^\circ\text{C}$ ; (b)  $700^\circ\text{C}$ ; (c)  $800^\circ\text{C}$ ; (d)  $900^\circ\text{C}$

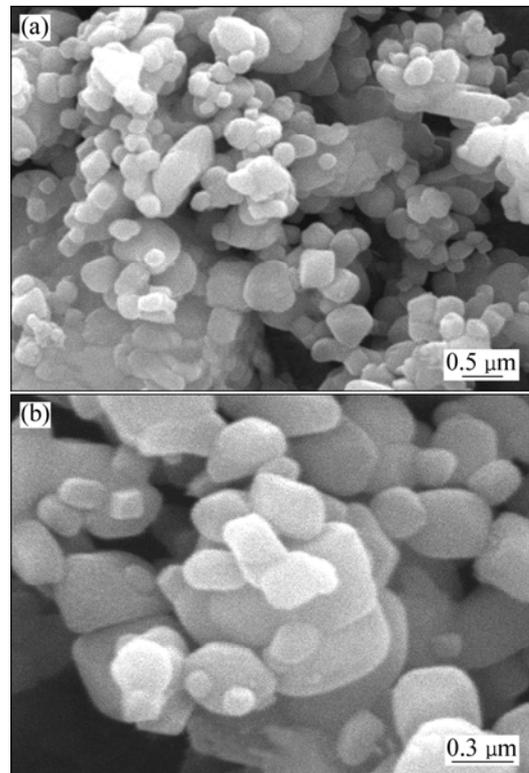


图3  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  样品的 SEM 像

**Fig.3** SEM images of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

## 2.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学性能分析

### 2.2.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的充放电性能测试

在 25 °C 下, 以 0.1C 倍率对钛锂摩尔比为 1:0.82、煅烧温度为 800 °C 合成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  进行恒电流充放电测试, 其结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 充放电曲线呈 L 形, 是典型的两相反应特征。在放电的过程中, 电压下降得很快。放电电压平台在 1.53 V(vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 左右, 充电电压平台在 1.58 V(vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 左右, 接近尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的理论电压(1.55V, vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )。无论是放电电压平台还是充电电压平台都很平坦, 平台区域宽, 平台容量占总容量的 81% 以上, 首次放电比容量达到 181.7  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , 高于  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的理论容量 (175  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ), 原因可能与溶剂的不可逆还原分解, 并在电极表面形成 SEI 膜等有关。经过一个循环后, 有大约 13% 的不可逆容量, 这可能是由于电解液发生了部分分解, 如痕量水的还原, 对于具有高比表面积的电极以及新制备的电极来说, 在第一个循环过程中, 这种趋势更加明显, 为了减弱这种影响, 可以先对新制备的电极进行几次充放电处理来解决<sup>[19]</sup>。

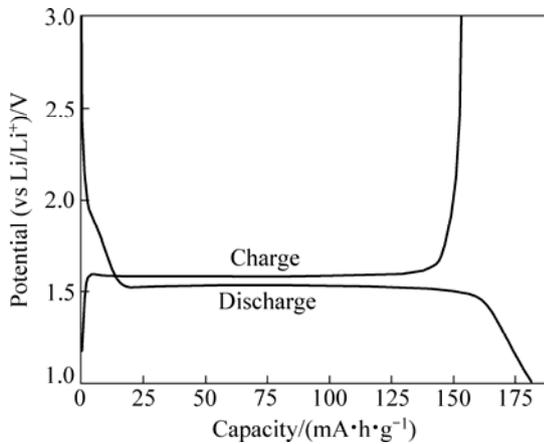


图 4 0.1C 倍率下  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  样品的首次充放电曲线

Fig.4 First charge-discharge curves of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  at 0.1C

### 2.2.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的倍率性能测试

倍率性能是衡量锂离子电池电化学性能的一个重要指标。图 5 所示为钛锂摩尔比为 1:0.82、煅烧温度为 800 °C 时合成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  在不同倍率下的首次充放电曲线。从图 5 中可以看出, 随着放电倍率的增加, 放电曲线的电压平台逐渐降低, 如 0.1C 倍率放电时的电压平台为 1.53 V, 而 2.0C 倍率放电的电压平台为 1.41 V; 同时, 其首次放电比容量也逐渐减少, 0.1、0.2、0.5、1.0 和 2.0C 倍率放电的首次放电比容量依次为 181.7、179.9、162.5、146.9 和 135.3  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , 2.0C 的首次放电容量只有 0.1C 的 74.46%。这是因为随着

放电倍率的增加, 电极极化增大的缘故。小倍率放电对容量衰减的影响很小, 增大放电倍率时, 比容量的衰减较大, 但仍然能够保持较高的放电比容量, 如在 2.0C 倍率下, 首次放电比容量仍然保持在 135  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$  以上, 高于文献值<sup>[11,20]</sup>, 表现出良好的倍率性能, 这可能与  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  样品具有较小的尺寸有关, 粒子尺寸越小, 电极比表面积就越大, 就越有利于锂离子在  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  中嵌入和脱出以及电解液的浸润。

### 2.2.3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的循环性能

图 6 所示为  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  材料的放电循环曲线。由图 6 可看出, 经过首次容量衰减后,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  样品表现出非常高的容量保持率。经过 50 次循环后, 0.1C 的放电比容量只比 0.2C 的放电比容量高 2.2  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , 分别为 151.5 和 149.3  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ; 0.5C 和 1.0C 的放电比容量也能分别保持在 128.7 和 110.2  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ; 而当放电倍

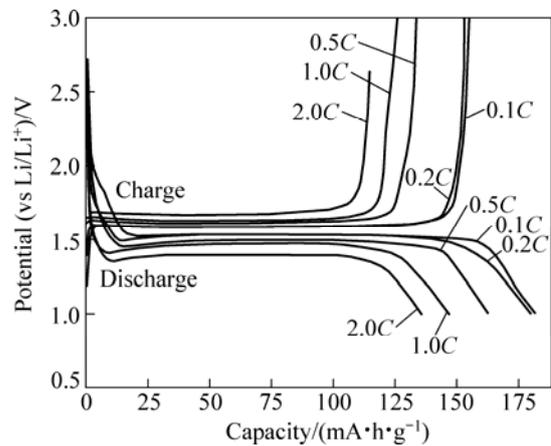


图 5 不同倍率下  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  样品的首次充放电曲线

Fig.5 First charge-discharge curves of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  at different rates

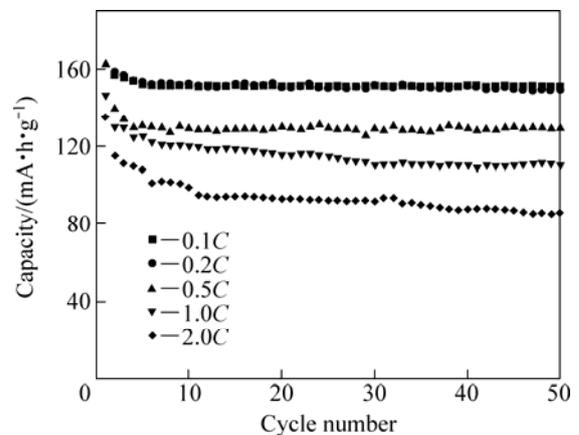


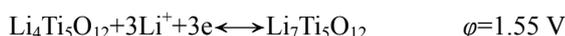
图 6 不同倍率下  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的循环性能曲线

Fig.6 Cycling performance curves of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  at different rates

率增加到 2.0C 时, 比容量衰减比较快, 只有 85.8 mA·h/g。在第 5 到 50 次循环之间, 0.1、0.2、0.5、1.0 和 2.0C 放电比容量衰减率每个循环分别为 6、70、30、32 和 48  $\mu\text{A}\cdot\text{h/g}$ 。由此可见,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  具有良好的循环稳定性。

#### 2.2.4 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的循环伏安测试

图 7 所示为  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  以 0.2C 倍率循环一次后再静置 24 h, 扫描速率为 0.1 mV/s 的循环伏安曲线。从图 7 中可以看出, 在 1.46V 和 1.71V 附近出现了一对还原氧化峰, 还原峰和氧化峰对称性很好, 峰型比较尖锐, 说明电极反应可逆性良好, 分别对应于锂离子在尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  中的嵌锂和脱锂过程, 即  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  模拟电池进行充放电时的放电电压平台和充电电压平台, 接近于尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的理论电压 (1.55V, vs Li/Li<sup>+</sup>)。锂离子的嵌入和脱出过程是一个典型的两相反应。对应的电化学反应如下:



基于  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  氧化还原对的电化学反应是一个可逆氧化还原反应, 这和目前已经报道的结果相同<sup>[21]</sup>。

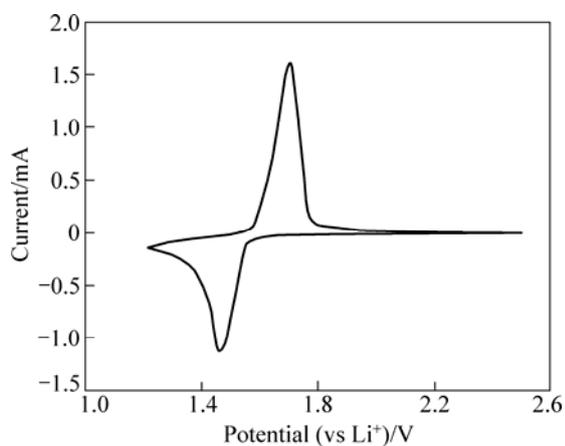


图 7  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  样品的循环伏安曲线

Fig.7 Cyclic voltammograms of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

### 3 结论

1) 以钛酸丁酯和乙酸锂为原料, 三乙醇胺为结构导向剂, 通过水热法合成前驱物, 然后采用固相烧制备  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 当钛锂摩尔比为 1:0.82, 煅烧温度为 800 °C 时, 能得到平均粒径为 200 nm 的纯相尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 呈面心立方结构, 属于 Fd3m 空间群。

2)  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  具有良好的倍率性能和循环稳定性。0.1C 倍率下的首次放电比容量高达 181.7 mA·h/g,

经过 50 次循环后放电比容量仍有 151.5 mA·h/g, 从第 5 次到第 50 次循环平均每个循环放电比容量衰减量仅为 6  $\mu\text{A}\cdot\text{h/g}$ 。当电流增大到 2.0C 时, 首次放电比容量仍然保持在 135 mA·h/g 以上, 经过 50 次循环后, 比容量只有 85.8 mA·h/g, 从第 5 次到第 50 次循环平均每个循环放电比容量衰减量为 0.48 mA·h/g。

3) 锂离子在  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  中的嵌入和脱出过程是一个典型的两相反应, 其电化学反应为可逆氧化还原反应。

### REFERENCES

- [1] 钟辉, 许惠. 锂离子电池正极材料  $\text{LiCo}_0.3\text{Ni}_{0.7-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$  的合成及其电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 157-161.  
ZHONG Hui, XU Hui. Preparation and electrochemical properties of  $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$  cathode material for lithium ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 157-161.
- [2] 唐安平, 王先友, 伍文, 曹俊琪, 胡涛. 不同碳源对  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极材料性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(12): 2218-2223.  
TANG An-ping, WANG Xian-you, WU Wen, CAO Jun-qi, HU Tao. Effects of different carbon sources on performance of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(12): 2218-2223.
- [3] OHZUKU T, UEDA A, YAMAMOTO N. Zero-strain insertion material of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  for rechargeable lithium cells[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1995, 142: 1431-1435.
- [4] YANG L X, GAO L J.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  composite electrode material synthesized involving conductive carbon precursor for Li-ion battery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 485: 93-97.
- [5] HUANG S H, WEN Z Y, ZHANG J C, YANG X L. Improving the electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$  composite by an electroless deposition method[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 3704-3708.
- [6] HUANG J J, JIANG Z Y. The preparation and characterization of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{carbon nano-tubes}$  for lithium ion battery[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 7756-7759.
- [7] ALLEN J L, JOW T R, WOLFENSTINE J. Low temperature performance of nanophase  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. Journal of Power Sources, 2006, 159: 1340-1345.
- [8] HSIAO K C, LIAO S C, CHEN J M. Microstructure effect on the electrochemical property of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as an anode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 7242-7247.
- [9] ZAGHIB K, SIMONEAU M, ARMAND M, GAUTHIER M. Electrochemical study of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries[J]. Journal of Power

- Sources, 1999, 81/82: 300–305.
- [10] 高 玲, 仇卫华, 赵海雷.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  作为锂离子电池负极材料电化学性能[J]. 北京科技大学学报, 2005, 27(1): 82–85.
- GAO Ling, QIU Wei-hua, ZHAO Hai-lei. Lithiated titanium complex oxide as negative electrode[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2005, 27(1): 82–85.
- [11] 杨绍斌, 蒋 娜. 反应气氛对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  复合材料性能的影响[J]. 应用化学, 2009, 26(7): 835–839.
- YANG Shao-bin, JIANG Na. Influence of reaction atmosphere on electrochemical performances of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  composites[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2009, 26(7): 835–839.
- [12] HAO Y J, LAI Q Y, LU J Z, LIU D Q, JI X Y. Influence of various complex agents on electrochemical property of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 439: 330–336.
- [13] JIANG C H, ICHIHARA M, HONMA I, ZHOU H S. Effect of particle dispersion on high rate performance of nano-sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 6470–6475.
- [14] GAO J, JIANG C Y, YING J R, WAN C R. Preparation and characterization of high-density spherical  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material for lithium secondary batteries[J]. Journal of Power Sources 2006, 155: 364–367.
- [15] WOO S W, DOKKO K, KANAMURA K. Preparation and characterization of three dimensionally ordered macroporous  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode for lithium batteries[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53: 79–82.
- [16] 何则强, 熊利芝, 陈 上, 吴显明, 刘文萍, 黄可龙.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -聚苯胺复合材料的合成与表征[J]. 无机化学学报, 2007, 23(8): 1382–1386.
- HE Ze-qiang, XIONG Li-zhi, CHEN Shang, WU Xian-ming, LIU Wen-ping, HUANG Ke-long. Synthesis and characterization of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -polyaniline composites[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(8): 1382–1386.
- [17] LI J R, TANG Z L, ZHANG Z T. Controllable formation and electrochemical properties of one-dimensional nanostructured spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7: 894–899.
- [18] RAJA M W, MAHANTY S, KUNDU M, BASU R N. Synthesis of nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  by a novel aqueous combustion technique[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 468: 258–262.
- [19] KAVAN L, GRÄTZEL M. Facile synthesis of nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel exhibiting fast Li insertion[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002, 5(2): A39–A42.
- [20] 颜群轩, 王志兴, 李新海, 郭华军, 谭群英, 郑俊超, 芳 铭.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的溶胶-凝胶合成及性能研究[J]. 功能材料, 2009, 40(3): 424–426.
- YAN Qun-xuan, WANG Zhi-xing, LI Xing-hai, GUO Hua-jun, TAN Qun-ying, ZHENG Jun-chao, FANG Ming.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ : synthesis by sol-gel method and performance[J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(3): 424–426.
- [21] MAJIMA M, UJIIE S, YAGASAKI E, KOYAMA K, INAZAWA S. Development of long life lithium ion battery for power storage[J]. Journal of Power Sources, 2001, 101: 53–59.

(编辑 李艳红)